

Title: : POLYPROPYLENE FILM AND CAPACITOR
Patent No. : JP 10156939
Publication Date : 16. June. 1998
Application No. : JP 19970256613
Filing Date : 22. September. 1997
Inventor(s) : UEDA TAKASHI; TANAKA SHIGERU; NAGAI ITSUO
Applicant(s) : TORAY IND INC

ABSTRACT

PROBLEM TO BE SOLVED: To enhance long-term dielectric breakdown characteristics at high temp. and to suppress the deterioration in yield at a time of the production of a condenser by specifying the isotacticity and isotactic pendant ratio and surface orientation coefficient of a biaxially oriented polypropylene film.

SOLUTION: The isotacticity of a biaxially oriented polypropylene film is 98.5-99.5% and the isotactic pendant ratio mmmm displaying the stereoregularity of the film evaluated on the basis of a pendant ratio by the absorption peak of a methyl group measured by ^{13}C -NMR exceeds 99%. Further, the surface orientation coefficient of the biaxially oriented polypropylene film is 0.012-0.015. If the surface orientation coefficient is below 0.012, slitting properties are bad and, when said coefficient exceeds 0.015, slitting properties are good but, since the orientation of the film at a time of production is too high, the rupture of the film is frequently generated and productivity is lowered.

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

Bibliography

(19) [Publication country] Japan Patent Office (JP)
(12) [Kind of official gazette] Open patent official report (A)
(11) [Publication No.] JP,10-156939,A
(43) [Date of Publication] June 16, Heisei 10 (1998)
(54) [Title of the Invention] A polypropylene film and a capacitor
(51) [International Patent Classification (6th Edition)]

B29C 55/12
C08J 5/18 CES
H01G 4/18 327
// B29K 23:00
B29L 7:00
31:34
C08L 23:00

[FI]

B29C 55/12
C08J 5/18 CES
H01G 4/18 327 Z

[Request for Examination] Un-asking.

[The number of claims] 5

[Mode of Application] OL

[Number of Pages] 11

(21) [Application number] Japanese Patent Application No. 9-256613

(22) [Filing date] September 22, Heisei 9 (1997)

(31) [Application number of the priority] Japanese Patent Application No. 8-264888

(32) [Priority date] Taira 8 (1996) October 4

(33) [Country Declaring Priority] Japan (JP)

(71) [Applicant]

[Identification Number] 000003159

[Name] Toray Industries, Inc.

[Address] 2-2-1, Nihombashi Muro-machi, Chuo-ku, Tokyo

(72) [Inventor(s)]

[Name] Ueda Takashi

[Address] 1-1-1, Sonoyama, Otsu-shi, Shiga-ken Inside of Toray Industries Shiga Office

(72) [Inventor(s)]

[Name] Tanaka **

[Address] 1-1-1, Sonoyama, Otsu-shi, Shiga-ken Inside of Toray Industries Shiga Office

(72) [Inventor(s)]

[Name] Nagai Itsuo

[Address] 1-1-1, Sonoyama, Otsu-shi, Shiga-ken Inside of Toray Industries Shiga Office

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

Epitome

(57) [Abstract]

[Technical problem] The capacitor which it excelled in the dielectric-breakdown-proof property over a long period of time [in thermal resistance and an elevated temperature], and aggravation of the yield of a capacitor manufacture processing process was controlled [capacitor], and it excelled [capacitor] in the dielectric-breakdown-proof property the polypropylene film which reduced dispersion in quality, and over a long period of time [using this polypropylene film as a dielectric / in thermal resistance and an elevated temperature], and reduced dispersion in quality is offered.

[Means for Solution] The capacitor which it is the polypropylene film by which biaxial orientation was carried out, the AISO tacticity of this film is 98 - 99.5%, and an isotactic pentad molar fraction exceeds 99%, and makes a dielectric the polypropylene film and it which are characterized by plane orientation multipliers being 0.012-0.015.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The polypropylene film which it is the polypropylene film by which biaxial orientation was carried out, the AISO tacticity of this polypropylene film is 98 - 99.5%, and an isotactic pentad molar fraction exceeds 99%, and is characterized by plane orientation multipliers being 0.012-0.015.

[Claim 2] The polypropylene film according to claim 1 characterized by whenever [crosswise curl] being 10% or less.

[Claim 3] The capacitor characterized by using the polypropylene film of a publication as a dielectric at either of claims 1 or 2.

[Claim 4] The capacitor which uses the polypropylene film of a publication as a dielectric at either of claims 1 or 2, and is characterized by preparing a metal layer at least in one side on this front face of a film as an internal electrode.

[Claim 5] A capacitor given in either of claims 3 or 4 characterized by coming to wind the film whose slit width is 5-50mm.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the capacitor excellent in a polypropylene film, the biaxial orientation polypropylene film which was especially excellent in thermal resistance and a dielectric-breakdown-proof property about the capacitor which used it and the thermal resistance using it as a dielectric, and a dielectric-breakdown-proof property.

[0002]

[Description of the Prior Art] A biaxial orientation polypropylene film is excellent in mechanical properties, such as whenever [optical property /, such as transparency and glossiness, /, breaking strength, and breaking extension], and is further used for the package application, the tape application, the capacitor application, etc. extensively by steam barrier property ability, the outstanding electrical property, etc.

[0003] Although this biaxial orientation polypropylene film was one of the typical materials used as a dielectric of a film capacitor, since thermal resistance was low as compared with the polyester film which is another typical material, the maximum service temperature as a capacitor was restricted to about 85 degrees C. It is because the case where the dielectric-breakdown reinforcement which should be the features of a polypropylene film essentially fell rapidly, and it became impossible to be especially equal to prolonged use from the amorphism section of a film, the effect of a foreign matter, etc. was one of this cause when service temperature became an elevated temperature.

[0004] On the other hand, with the miniaturization of an electric apparatus, high-density-izing and elevated-temperature-izing of a component progress, and demand that the maximum service temperature of the conventional polypropylene film capacitor wants to rise further is becoming strong. For that, moreover, the engine performance needed to be maintained at the elevated temperature at the long period of time rather than 85 degrees C which is the maximum service temperature of the conventional polypropylene film capacitor.

[0005] For that, it was called for that that the film electrical property in an elevated temperature is excellent and the fall with time under the elevated temperature of (2) (3) electrical property are moderately small, the mechanical deformation of a heat shrink, i.e., the rate, by rapid heating of (1) short time, and small.

[0006] Although it is common to perform the purge of the air between the gestalt maintenance by heat treatment being perform under constant temperature in an electrode and the phase

rolled round in piles, and capacitor element creation time and a polypropylene film giving a moderate heat shrink as a reason of the above (i), and generating volume tightness or a film layer, it is because there was a case where the fall of the capacity of a capacitor and the destruction of a component by deformation of a component arose when the heat shrink was too large. Moreover, if the rate of a heat shrink is too small, volume tightness is inadequate, and there was a case where destruction of the component by the rise of the dielectric dissipation factor under elevated-temperature use arose over a long period of time.

[0007] Moreover, with the miniaturization of an electric apparatus, while improvement in the above-mentioned property is desired, demand of wanting to make the film capacitor itself still smaller is also becoming strong. For that, the electrostatic capacity per unit volume of a capacitor needed to be raised, and thickness of the film which is a dielectric needed to be made thin.

[0008] However, various problems are arising about the workability and electrical property at the time of the handling of a film as a film becomes thin. When the slit process in front of the component volume of the manufacture processing process of a film capacitor also had the bad workability at the time of this slit at one of them, the phenomenon in which the part which carried out the slit rose might happen, and the yield in a slit might fall by film tear. When the part which carried out the slit rose, the homogeneity of the thickness as a capacitor film was spoiled, and there was a case where the quality of electrical properties, such as about [that the yield at the time of component production may get worse] and dielectric-breakdown reinforcement, was made to produce dispersion. Furthermore, although there was a process which carries out thermal spraying of the metal called Metallikon in the both sides of a component after a component volume in order to connect the external electrode terminal of a film capacitor, and the metal vapor-deposited on the film plane which is an internal electrode, when the film edge was in disorder at this time, thermal-spraying spots might be caused, and a poor contact and poor insulation might be caused.

[0009] At the vacuum evaporation processing process of preparing a metal layer in a film front face, the fault which the front face of a film in which the metal layer was prepared by the heat defeat by the metal which came flying milks might increase rapidly, poor insulation might be caused to the capacitor element, or the hole (pinhole) might get bored with a film, and it might lead to the poor insulation of a film tear or a capacitor element as the film furthermore became thin.

[0010] Moreover, narrowing slit width is also performed besides making film thickness thin in the miniaturization of a capacitor element by one side. It rolled round, when slit width was narrowed, when control of tension was difficult and too strong, the film was lengthened by the longitudinal direction, it became the fault which a muscle produces in a longitudinal direction, and when too weak, the film moved in a zigzag direction, and an edge did not gather, but the poor insulation by the poor contact with Metallikon might be caused.

[0011] The giant-molecule insulating material which ash content was low to JP,6-236709,A, was excellent in workability since ebullition n-heptane extractives were 1 - 10 % of the weight, and was excellent in the electric insulation from a room temperature to 80 degrees C is indicated to such a technical problem, and there is suggestion that 90% or more of thing has the desirable isotactic pentad molar fraction of the ebullition n-heptane insoluble section.

[0012] Moreover, as well as JP,7-25946,A, ebullition heptane insoluble matter is 96 % of the weight or more especially preferably 80% of the weight or more, and there is an indication of the propylene polymer which has the isotactic pentad molar fraction of the ebullition heptane insoluble element in the range of 0.970-0.995, and the Plastic solid using this.

[0013] However, as indicated by these, the biaxial orientation polypropylene film with the only high isotactic pentad molar fraction of ebullition n-heptane insoluble matter of the dielectric-breakdown-proof property in the elevated temperature exceeding 85 degrees C which this invention aims at, and the long-term thermal resistance of the capacitor element using this film as a dielectric was inadequate. That is, although the high biaxial orientation polypropylene film of the stereoregularity by the above-mentioned Prior art had the high isotactic pentad molar fraction of the ebullition n-heptane insoluble section so so, since the isotactic pentad molar

fraction of n-heptane extractives was low, its isotactic pentad molar fraction as a film was low as a result, and stereoregularity was inadequate [the film]. Moreover, the so-called biaxial orientation polypropylene film of high crystallinity with very high AISO tacticity has come to be established as a useful technique industrially [film production nature is very bad and] for manufacturing the biaxial orientation polypropylene film excellent in thermal resistance and a dielectric-breakdown-proof property, although stereoregularity is inadequate therefore.

[0014] In order to cancel these faults, the crystalline polypropylene film which was excellent in the moldability that the whole quantity of the extract-ed which there is an isotactic pentad molar fraction in JP,4-28727,B in the range of 0.960-0.990, and carried out sequential sampling by the ebullition n-hexane and the ebullition n-heptane considers as 3.0 - 6.0% is proposed. However, this polypropylene film did not have an enough isotactic pentad molar fraction, and its dielectric-breakdown-proof property in an elevated temperature was inadequate.

[0015] Furthermore, it has specific heat deflection temperature and Young's modulus, and to JP,5-217799,A, degree of crystallinity is high, and the vacuum evaporatio film capacitor using the high rigidity vacuum evaporatio metalization film which vapor-deposited the metal on the good high rigidity polypropylene film of stereoregularity is proposed. However, stereoregularity was at most about 90%, and was inadequate. [of the dielectric-breakdown property in an elevated temperature]

[0016] Furthermore, JP,7-50224,A has the indication of the metalization polypropylene film whose rate of a heat shrink in 120 degrees C is 0.8% or less in 4.0% or less and the cross direction in the die-length direction. However, the AISO tacticity and the stereoregularity of this film are the conventional thing, and it was not able to be said that the dielectric-breakdown-proof property in the elevated temperature which is the purpose of this invention for corresponding to a future advanced demand was not necessarily enough.

[0017]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] this invention person etc. is controlling the AISO tacticity and the stereoregularity of a polypropylene film to altitude. By enabling film production of a polypropylene film with very high AISO tacticity, and adopting still more proper film production conditions The dielectric-breakdown-proof property which could not be attained in a Prior art and which is the description of a polypropylene film is raised further. It finds out that the thin film film which the small capacitor of dispersion in quality by which long-term degradation at an elevated temperature was furthermore controlled is obtained, and suits the miniaturization of a capacitor is obtained, and results in this invention.

[0018] The purpose of this invention is excellent in a dielectric-breakdown-proof property over a long period of time [in thermal resistance and an elevated temperature], controls yield aggravation at a capacitor manufacture processing process further, and is to offer the polypropylene film which reduced dispersion in quality.

[0019] Other purposes of this invention are to offer the capacitor which it excelled [capacitor] in the dielectric-breakdown-proof property over a long period of time [in thermal resistance and an elevated temperature] which used the above-mentioned polypropylene film as a dielectric, and reduced dispersion in quality.

[0020]

[Means for Solving the Problem] It is the polypropylene film which this invention attains the above-mentioned purpose, the polypropylene film of this invention is a polypropylene film which carried out biaxial orientation, the AISO tacticity of the polypropylene film is 98 - 99.5%, and an isotactic pentad molar fraction exceeds 99%, and is characterized by plane orientation multipliers being 0.012-0.015.

[0021] And the above-mentioned polypropylene film is used for the capacitor of this invention as a dielectric.

[0022]

[Embodiment of the Invention] Although the polypropylene used for the polypropylene film of this invention mainly consists of a homopolymer of a propylene, the copolymerization component by other unsaturated hydrocarbon etc. may be contained in the range which does not check the purpose of this invention, and the polymer whose propylene is not independent may be blended.

As a monomer component which constitutes such a copolymerization component and a blend object, for example, ethylene, A propylene (in the case of the blend object by which copolymerization was carried out), 1-butene, 1-pentene, 3-methyl pentene -1, the 3-methylbutene 1, 1-hexene, 4-methyl pentene 1, 5-ethyl hexene -1, 1-octene, 1-decene, 1-dodecen, a vinyl cyclohexene, styrene, allyl compound benzene, cyclopentene, norbornene, 5-methyl-2-norbornene, etc. are mentioned. The amount of copolymerization and the amount of blends of less than 10 % of the weight are [a heat-resistant point to a dielectric-breakdown-proof property and the amount of copolymerization / less than / 1mol% / and a blend object] desirable.

[0023] In this invention, the AISO tacticity of a polypropylene film needs to be 99.5% or less in respect of film production nature. The weight of the insoluble matter to the film weight before an extract at the time of extracting by the ebullition n-heptane looks a film like [AISO tacticity] comparatively, and it is defined more as it here. In case the film which carried out biaxial orientation will be manufactured as it is in JP,6-236709,A if AISO tacticity is too high, ductility is bad and film production becomes it is remarkable and difficult. Moreover, AISO tacticity needs to be 98% or more in respect of thermal resistance and a dielectric-breakdown-proof property. Desirable AISO tacticity is 98.5 - 99.5% because of good film production nature and thermal resistance, and a dielectric-breakdown-proof property, and further 98.7 - 99.3% is desirable.

[0024] In order to consider as the polypropylene film which has such AISO tacticity, the so-called rate of the low molecular weight constituent which is easy to melt into the ebullition n-heptane of the polypropylene resin which is a raw material, and an atactic part with low stereoregularity can adopt the approach of choosing a low thing moderately.

[0025] In this invention, the pentad molar fraction by the absorption peak of the methyl group measured by ^{13}C -NMR can estimate the stereoregularity of a polypropylene film. Generally, the conformation of five repeat units (pentad) in a polypropylene chain has things, such as mmmm, mmmr, rmmr, ..., rrrr, mrrr, and mrrm. Here, m shows meso (meso) and r shows the conformation of racemo (rasemo).

[0026] The pentad molar fraction of a polypropylene film can ask for the ratio of the segment which has each above-mentioned conformation from ^{13}C -NMR, as it is in T.Hayashi's and others report (Polymer, and [29,138-143] (1988)) etc. It defines among these as the sum of three HEPUTADDO molar fractions, m(mmmm) m, m(mmmm) r, and r(mmmm) r, the rate (it may abbreviate to Following mmmm), i.e., the isotactic pentad molar fraction, of conformation of mmmm to the absorption intensity of all methyl groups.

[0027] The isotactic pentad molar fraction mmmm of the polypropylene film of this invention exceeds 99%. Since such a film consists of polypropylene which consisted of molecules with a very long isotactic segment, the film of high crystallinity, high thermal resistance, and a dielectric-breakdown-proof [quantity] property can be given. mmmm of the polypropylene film of this invention is 99.1% or more preferably in respect of high thermal resistance and a dielectric-breakdown-proof [quantity] property, is 99.2% or more more preferably, and is 99.3% or more still more preferably.

[0028] In order to give such stereoregularity, it is effective to control to altitude the stereoregularity of the polypropylene resin which is a raw material. It is attained as an approach of creating such a raw material by the selections and such purity of a catalyst system (a solid-state catalyst, external addition electron-donative compound) at the time of carrying out the polymerization of the polypropylene. Although the inclination for mmmm of a polypropylene film to become high in the thing which has high mmmm of the polypropylene resin of a raw material is accepted, in order that the heat deterioration of the degree of pole within the extrusion system of a raw material may also reduce mmmm, the structural device of avoiding long duration stagnation of the raw material in a hot extrusion system and extrusion conditions are chosen suitably.

[0029] Moreover, in the polymerization process of the polypropylene used for the polypropylene film of this invention, although it is common to remove this residue after a polymerization if needed, using the compound containing a metal as a catalyst, calculating the amount of the remaining metallic oxide which burned resin completely can estimate this residue, and it calls this

ash content by this invention. It is desirable that it is 30 ppm or less, it is 25 ppm or less more preferably, and the ash content of the polypropylene film of this invention is 20 ppm or less still more preferably.

[0030] If there is too much ash content, the dielectric-breakdown-proof property of the film may fall, and the dielectric-breakdown reinforcement of the capacitor using this may fall. Although it is important to use a raw material with few catalyst residues in order to make ash content into such range, the approach of also reducing the contamination from the extrusion system at the time of film production as much as possible, for example, approaches, such as spending bleeding time amount for 1 hour or more, is employable.

[0031] The polypropylene used for the polypropylene film of this invention may be made to contain a well-known additive, for example, a crystalline-germ agent, an anti-oxidant, a thermostabilizer, a skid agent, an antistatic agent, an antiblocking agent, a bulking agent, a viscosity controlling agent, a coloring inhibitor, etc.

[0032] In these, the class of antioxidant and selection of an addition are important for thermal resistance over a long period of time. The antioxidant added by the polypropylene film of this invention is the thing of the phenol nature which has steric hindrance nature, among those its at least one sort is desirable because of the scattering prevention at the time of melting push of a with a molecular weight of 500 or more amount of macromolecules type thing. Although various things are mentioned as this example With for example, 2,6-di-t-butyl-p-cresol (BHT: molecular weight 220.4) 1, 3, 5-trimethyl -2, 4, 6-tris Benzene (3, 5-G t-butyl-4-hydroxybenzyl) (For example, Ciba-Geigy Irganox1330: Molecular weight 775.2) Or tetrakis [methylene -3 (3, 5-G t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate] methane (for example, Ciba-Geigy Irganox1010: molecular weight 1177.7) etc. Using together is desirable. The total content of these antioxidants has 0.03 - 1% of the weight (300-10000 ppm) of the desirable range to the polypropylene whole quantity. If many [if there are few contents, it may be inferior to thermal resistance over a long period of time, and / too], it may have a bad influence on a capacitor element by blocking under the elevated temperature by the bleed out of these anti-oxidants. A more desirable content is 0.1 - 0.9 % of the weight, and is 0.2 - 0.8 % of the weight still more preferably.

[0033] In this invention, although especially the limiting viscosity of polypropylene excellent in the stereoregularity used for a polypropylene film is not limited, its thing of the range of the point of film production nature to 1 - 10 dl/g is desirable. Moreover, the melt flow rate in 230 degrees C and 2.16kg load has a desirable thing for 2-5g / 10 minutes from the point of film production nature. In order to make limiting viscosity and a melt flow rate into the above-mentioned value, the approach of controlling average molecular weight and molecular weight distribution etc. is adopted.

[0034] The polypropylene film of this invention is obtained by carrying out biaxial orientation using the raw material which can give the property mentioned above. With the film of non-orientation, the film of the high crystallinity made into the purpose of this invention, high thermal resistance, and a dielectric-breakdown-proof [quantity] property is not obtained. As the approach of biaxial orientation, although obtained by formula [which / of an inflation coincidence biaxial-stretching method a stenter coincidence biaxial-stretching method, and a stenter serial biaxial-stretching method], what was produced by the stenter serial biaxial-stretching method also in it in the point which controls film production stability, thickness homogeneity, and the plane orientation multiplier mentioned later is used preferably.

[0035] The plane orientation multiplier of the polypropylene film with which biaxial orientation of this invention was carried out needs to be 0.012-0.015. It is in the inclination for the slit nature which a plane orientation multiplier makes the purpose of this invention less than by 0.012 to be bad, and for the yield in a component volume process to get worse, and for the dielectric-breakdown reinforcement at the time of about [causing the poor contact in the Metallikon process] and an elevated temperature to get worse. On the other hand, although slit nature is good if a plane orientation multiplier exceeds 0.015, since orientation is too high at the time of manufacture of a film, a film tear is made to occur frequently, and productivity falls. As range where a plane orientation multiplier is desirable, it is 0.0125-0.0145, and is 0.0128-0.014 still more preferably.

[0036] As for the polypropylene film with which biaxial orientation of this invention was carried out, it is desirable for 120 degrees C and 15 minutes that the sum of the rate of a heat shrink of the direction of a machine at the time of heating and the cross direction is 1.5 – 3.5% of range. If the rate of a heat shrink is too large, at the time of the metal stratification as an electrode, Siwa goes into a lifting film roll, or since the mechanical deformation by the heat of capacitor element creation time is too large, stress generates a dimensional change in the inside of a film, and the contact section with/or an external electrode, and the capacity fall of a capacitor may become large or may result at destruction of a component. When the rate of a heat shrink is too low, the volume tightness according to heat treatment of capacitor element creation time may become inadequate, and it may have a bad influence on gestalt holdout or capacity rate of change. The above-mentioned sum is 1.6 – 3.3%, and the still more desirable rate of a heat shrink has 1.8 – 2.5% of especially desirable range further 1.8 to 2.8% further 1.7 to 3%.

[0037] In this invention, it is desirable that whenever [curl / of the cross direction of the polypropylene film by which biaxial orientation was carried out] is 10% or less. If whenever [curl] exceeds 10%, it may move in a zigzag direction at the time of rolling up of the film after a slit, or a crease wrinkle may be produced. Moreover, meandering of the film same also at the time of the component volume of a capacitor element and a crease wrinkle arise, and all may lead to poor insulation, even if it is the capacitor which seems to have performed that productivity falls and a good component volume. Whenever [curl] is 5% or less more preferably, and is 3% or less still more preferably. In order to make whenever [curl] 10% or less, the device which makes equivalent the heating value received on the front reverse side of a film in the process in which a film is manufactured is required.

[0038] In this invention, the thickness of the polypropylene film by which biaxial orientation was carried out has desirable 2–30 micrometers from the point of film production nature, a mechanical characteristic, and an electrical property, and it is 2.5–20 micrometers preferably. If the thickness of a film is too small, it may be inferior to dielectric-breakdown reinforcement or a mechanical strength, and damage on the film by metalization, especially heat defeat may occur. Moreover, when the thickness of a film was too large, and it becomes difficult to produce the film of uniform thickness and it uses as a dielectric for capacitors, since the electrostatic capacity per volume becomes small, it is not desirable. When forming and using a metal layer for the polypropylene film with which biaxial orientation of this invention was carried out, in order to raise adhesive strength to the field which forms a metal layer, it is desirable to perform corona discharge treatment or plasma treatment. Although it can use a well-known approach, in case corona discharge treatment processes, its processing in air, carbon dioxide gas, nitrogen gas, and these mixed gas is desirable as a controlled atmosphere. Moreover, plasma treatment has the approach which can set various gases to the plasma state, and can adopt the approach of carrying out chemistry conversion of the film front face, for example, is indicated by JP,59-98140,A.

[0039] The polypropylene film which is used for the capacitor of this invention as a dielectric and by which biaxial orientation was carried out Although you may use it, winding as a metalization film which could use it with the metallic foil used as an internal electrode, having wound, and prepared the metal layer at least in one side on the front face of a film beforehand as an internal electrode For the miniaturization of a capacitor element, what that used at least for one side on the front face of a film beforehand as an electrode, having wound around it as a metalization film which prepared the metal layer is more desirable. Moreover, by preparing a metal layer at least in one side on the front face of a film as an internal electrode, the self-repair capacity of the dielectric-breakdown section called self healing to a capacitor can be given, and security nature can be maintained further.

[0040] Although especially the metal in the case of forming a metal layer in the polypropylene film with which biaxial orientation of this invention was carried out is not limited, it is desirable independent or to use aluminum, zinc, copper, tin, silver, nickel, etc. by concomitant use in respect of the endurance of a metal layer, and productivity.

[0041] The approach of forming a metal layer in the polypropylene film with which biaxial orientation of this invention was carried out is not especially limited, although vacuum

evaporation technique, the sputtering method, the ion beam method, etc. are mentioned.

[0042] In this invention, as for the membrane resistance value of a metalization film, the range of 1–40ohms / ** is adopted preferably. They are 1.2–30ohm/** more preferably. When a membrane resistance value is too small, the thickness of the vacuum evaporatio film is thick, at the time of vacuum evaporatio, heat defeat may arise and hole Aki etc. may occur with a surface crater-like fault or the thin film around 4 micrometers. When a membrane resistance value is too large, it is in the inclination for dielectric loss to get worse. In order to make a membrane resistance value into this range, the approach of controlling by the monitor of the membrane resistance value at the time of vacuum evaporatio is adopted preferably.

[0043] Although the value of membrane resistance started and started the vapor-deposited film sample to the longitudinal direction by width-of-face die length of 50mm of 2mm, it measures the resistance of a longitudinal direction with a four-point contact process, and it proofreads it in width of face and a potential tap gap.

[0044] In this invention, other than a type, the specification of a margin (part without the metal layer prepared in the field which forms a metal layer for the electric insulation purpose etc.) established when forming a metal layer in the polypropylene film by which biaxial orientation was carried out can be adopted according to the purposes, such as various things which established the fuse device, and is not usually limited especially.

[0045] The format of the capacitor of this invention is not especially limited, although dry type, an oil immersion ceremony, etc. are held.

[0046] Although there is, since the slit width of the polypropylene film used for the capacitor of this invention as a dielectric is [be / slit width / 5–50mm] compatible in the miniaturization of a capacitor, and the yield at the time of capacitor manufacture, it is desirable. [of especially a limit] [no]

[0047] As for the 105-degree C alternating current dielectric-breakdown reinforcement of the film capacitor using the polypropylene film with which biaxial orientation of this invention was carried out as a dielectric, it is desirable that it is 200v/micrometer or more per unit thickness. The rated voltage of a polypropylene film capacitor is usually 45–50v/micrometer, and it is because this value of 4 times or more is desirable in consideration of safety. It is 210v/micrometer or more still more preferably. In order to make dielectric-breakdown reinforcement of a film capacitor into this range, it is effective to avoid Siwa in the time of processing to a capacitor and generating of a blemish etc.

[0048] It is desirable still more desirable that it is 500 hours or more in respect of the term of a guarantee of the equipment loaded with the capacitor, and the life under the alternating-voltage electric charging of micrometer of 60v / 105 degrees C per [of the film capacitor using the polypropylene film with which biaxial orientation of this invention was carried out as a dielectric] unit thickness (1.2 to 1.3 times of rated voltage) is 1000 hours or more. In order to make a life into this range, it is effective to use together to intercept contact in the open air with a seal into a metal can etc. (sheathing) etc. after to add a proper quantity of an anti-oxidant, to be at the processing time to a capacitor and to perform heat treatment of about 100 degrees C, to avoid generating of Siwa or a blemish, epoxy resin embedding, or oil sinking in.

[0049] Next, although the manufacture approach of the capacitor which makes a dielectric the polypropylene film and it to which biaxial orientation of this invention was carried out is explained below, it is not necessarily limited to this.

[0050] first, the temperature of 220–320 degrees C after supplying a polypropylene raw material to an extruder, carrying out heating fusion and letting a barrier filter pass -- the shape of a slit -- from a mouthpiece, it twists around the casting drum maintained at melting extrusion and the temperature of 40–85 degrees C, cooling solidification is carried out, and an unstretched film is made. If casting drum temperature is too high at this time, crystallization of a film advances too much, extension at a next process may become difficult, or the rate of a heat shrink may become large too much.

[0051] Moreover, in order to reduce whenever [curl / of the film after biaxial stretching], it is desirable to anneal the film which twisted around the casting drum and carries out cooling solidification with the cooling roller maintained at the temperature requirement lower 5 degrees

C then casting drum temperature from 30 degrees C in the process cooled to a room temperature.

[0052] Next, biaxial stretching of this unstretched film is carried out, and it carries out biaxial orientation. The preheating of the unstretched film is first let pass and carried out to the roll kept at 120–150 degrees C, and it extends to through between the rolls which maintained this sheet at the temperature of 140 degrees C – 150 degrees C succeedingly, and established the peripheral-speed difference, extends 2 to 6 times to a longitudinal direction, and cools to a room temperature immediately. It is important for the polypropylene film with which mmmm of this invention exceeds 99% to adopt the extension temperature which a heating value is insufficient at the preheat temperature of 130 degrees C or less and the extension temperature of 140 degrees C or less, and starts extension nonuniformity, or is torn, may be unable to produce a film, and exceeds 140 degrees C.

[0053] Moreover, it is important for the plane orientation **** sake of this invention to perform the extension rate of a longitudinal direction by 20000 – 1 million % / min, and they are 50000 – 800000% / min preferably. It is in the inclination for slit nature to be bad when the extension rate of a longitudinal direction becomes inadequate [under 20000% / min / the plane orientation of a film] and considers as a capacitor, for the yield in a component volume process to get worse, and for the dielectric-breakdown reinforcement at the time of about [causing the poor contact in the Metallikon process] and an elevated temperature to get worse. On the other hand, if 1 million % / min is exceeded, extension nonuniformity may be unable to be started, or a film may be unable to be torn and produced.

[0054] Leading this oriented film to a stenter succeedingly, extending 5 to 15 times crosswise at the temperature of 155–165 degrees C, and, giving 2 – 20% of relaxation subsequently to the cross direction, at the temperature of 140–160 degrees C, heat setting is carried out and it rolls round.

[0055] Then, in order to improve the adhesive property of a vacuum evaporatio no metal in the field which vapor-deposits, corona discharge treatment is performed in air, nitrogen, carbon dioxide gas, or these mixture of gas, and it rolls round by the winder.

[0056] The obtained film is set in a vacuum evaporation system, and the metal according to the purpose is vapor-deposited to predetermined membrane resistance. The slit of this vacuum evaporatio no film is carried out, and it considers as the vacuum evaporatio no reel of 2 reel pair for making a capacitor element. Then, it winds in the shape of a component, and a heat press is carried out, and it fabricates in the shape of flat, and considers as a capacitor through the metallizing (Metallikon process) of an edge, lead ejection, and sheathing.

[0057] The polypropylene film with which biaxial orientation of this invention was carried out can be used for this as various package applications taking advantage of thermal resistance, a cut moldability, and the low rate of a heat shrink in addition to the above-mentioned capacitor application, laminating it in it with a heat-sealing layer, and can be suitably used also as adhesive tape, a glazing film (print lamination), etc.

[0058] The evaluation approach is as follows at the measuring method of the characteristic value in this invention, and a list.

(1) AISO tacticity (isotactic index: II)

A sample is extracted by n-heptane with a temperature of 60 degrees C or less for 2 hours, and the additive to polypropylene is removed. A vacuum drying is carried out at 130 degrees C after that for 2 hours. From now on, the sample of weight W (mg) will be taken, and it puts into a Soxhlet extractor, and extracts by the ebullition n-heptane for 12 hours. Next, after it took out this sample and the acetone washed enough, it cooled at 130 degrees C for 6 hours to the back ordinary temperature of vacuum-drying *Perilla frutescens* (L.) Britton var. *crispa* (Thunb.) Decne., weight W' (mg) was measured, and it asked by the degree type.

[0059] $II = (W'/W) \times 100 (\%)$

[0060] (2) The isotactic pentad molar fraction sample was dissolved in o-dichlorobenzene, and ¹³C-NMR was measured with the resonance frequency of 67.93MHz using JNM-GX270 made from JEOL equipment. Based on the approach (Polymer, and [29,138–143] (1988)) which T.Hayashi and others performed about attribution of the obtained spectrum and count of a

pentad molar fraction, each peak was belonged about the spectrum of the methyl group origin, having used the mmmmm peak as 21.855 ppm, and the ratio to a methyl group origin all peak area was expressed as the percentage in quest of the peak area. The detailed Measuring condition is as follows.

[0061] Measurement solvent : o-dichlorobenzene (90wt%) / benzene - D6 (10wt%)

Sample concentration : 15-20wt% measurement temperature : 120-130 degree-C resonance frequency: 67.93MHz pulse width : 10microsec (45-degree pulse)

Pulse repetition time: 7.091sec data point : Count of 32K addition : 8168 measurement mode:

Noise decoupling [0062] (3) According to the approach specified to measurement JIS-K7105 of a plane orientation multiplier, the refractive index of a longitudinal direction, the cross direction, and the thickness direction was measured using the ABBE refractive-index meter by making a sodium D line into the light source (referred to as nMD, nTD, and nZD, respectively). Here, mounting liquid was measured in 25 degrees C and 65%RH using the methyl salicylate. Next, the plane orientation multiplier was computed by the following type. In addition, measurement of a vacuum evaporatio film dipped the vacuum evaporatio film in the 1-N sodium-hydroxide water solution, and after dissolving a vacuum evaporatio metal, after purified water washed, it once measured it.

[0063]

Plane orientation multiplier $=[(nMD+nTD) / 2]-nZD$ [0064] (4) Sample the rate film of a heat shrink the direction of a machine, and crosswise at 260mm long and 10mm wide, respectively, put a mark into the place of 30mm from both ends, and consider as full size (L0:200mm). A 3g load is applied to the lower limit of this sample, and it hangs in 120-degree C oven, and heat-treats for 15 minutes. After that, the sample was taken out, the marked die length (L1) was measured, the rate of a heat shrink was computed by the degree type, and the sum of the direction of a machine and the cross direction was made into the rate of a heat shrink.

[0065]

Rate of heat shrink $[(L0-L1) / L0] \times 100 (\%)$

[0066] (5) Apply to ash content JIS-C -2330. Initial mass W0 After putting the biaxial orientation polypropylene film into platinum crucible and fully burning it with a gas burner first, with the 750-800-degree C electric furnace, it processed for about 1 hour, full ashing was carried out, the weight W1 of the obtained ashes was measured, and it asked from the bottom type.

[0067]

Ash content $=(W1/W0) \times 1 \text{ million (ppm)}$

W0: Initial mass (g)

W1: -- ashing -- weight (g)

[0068] (6) It measured using the film thickness dial gage type thickness meter (JIS-B -7503).

[0069] (7) The electrical potential difference was impressed having connected with the alternating current high-pressure regulated power supply made from Kasuga Electrical and electric equipment (frequency of 60Hz), and carrying out the pressure up of the capacitor element held among component dielectric-breakdown on-the-strength hot blast oven at 105 degrees C by 200v/second in rate, it asked for the electrical potential difference when a component is destroyed, and the average measured ten elements was made into component dielectric-breakdown reinforcement.

[0070] (8) The alternating voltage (frequency of 60Hz) micrometer of 60v /per component LIFE test film thickness was impressed to the capacitor element, and time amount until a component breaks in a 105-degree C ambient atmosphere was measured.

[0071] (9) It divided into four ranks by observing extent of climax of the slit part when carrying out the slit of the workability polypropylene film at the time of a slit with an electron microscope.

[0072] A: climax -- almost -- there is nothing -- thing B: with the good volume figure of the capacitor element after winding -- rising (0.1 micrometers or less) -- what the thing C:climax accepted a little is accepted in (0.3 micrometers or less) -- practically -- being satisfactory -- what an edge when thing D:climax winds greatly (0.3 micrometers is exceeded) swells, and a problem produces practically [0073] (10) The electrical potential difference was impressed

having carried out thermal spraying of the aluminum with the metal used as a principal component, having connected it to the direct-current high-pressure regulated power supply made from Kasuga Electrical and electric equipment, and carrying out the pressure up of the edge of the capacitor element produced to the yield evaluation press process of the Metallikon process by 50v/second in rate in 25 degrees C and 65%RH, and it asked for the electrical potential difference when a component is destroyed. At this time, 1000 components were measured and breakdown voltage divided into three ranks as follows in quest of the number of defects of the component which is less than 100v/micrometer.

[0074]

A: Level C which is satisfactory although the number of defects is three or less pieces and the number of yields is [the number of poor fitness B:] 4-10 : what the number of defects exceeds ten pieces and a problem produces practically [0075] (11) Where 100 or more sheets are bundled, cut open crosswise the film sample in the condition of having been wound around the measurement roll of whenever [curl]. The center section of one side of the cross direction of the obtained film cut sheet (condition bundled 100 or more sheets) is fixed with a clip. The die length (the die length of an arc: M0) which met the film of the film cross direction of one side of the cross direction opposite to one side fixed with the clip when hanging a cut sample using this clip, and the slant range (the die length of a bowstring: M1) of both the edge section (it becomes horizontal when it hangs) of the film cross direction are measured. It asked for whenever [curl] by the following formula.

[0076]

It is $=(M0-M1)/M0 \times 100$ (%) whenever [curl].

[0077]

[Example] This invention is explained below at a detail based on an example and the example of a comparison.

[0078] (Example 1) II supplies to an extruder that to which ash content added [mmmm / 18 ppm and limiting viscosity / 1.6 dl/g and a melt flow rate] 3000 ppm [of 2,6-di-t-butyl-p-cresol] (BHT), and TERORAKISU [methylene -3 (3, 5-G t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate] methane (Irganox1010) 4000ppm 99.8% in the polypropylene raw material which are 3.2g / 10 minutes 99.1%. After fused at the temperature of 280 degrees C, having carried out extrusion molding to the shape of a sheet from the mouthpiece T molds, twisting around a casting drum with a temperature of 80 degrees C, carrying out cooling solidification and stripping the sheet from a casting drum, it cooled slowly with a 60-degree C roll, and returned to the room temperature.

[0079] Subsequently, the preheating of the obtained sheet was carried out at 143 degrees C, and the extension rate extended to through between the rolls which maintained at the temperature of 148 degrees C succeedingly, and established the peripheral-speed difference, and extended 5 times on condition that 600000% / min to the longitudinal direction. Having led the film to the tenter succeedingly, having extended 11 times crosswise at the temperature of 161 degrees C, and, giving 10% of relaxation subsequently to the cross direction, it heat-treated at 150 degrees C, and the biaxial orientation polypropylene film with a thickness of 5 micrometers was obtained. Corona discharge treatment was performed to the pan in atmospheric air by the processing reinforcement of 30 W-min/m². II of the obtained film was [the plane orientation multiplier of mmmm] 0.0130 99.7% 99.0%.

[0080] This film was set to the vacuum deposition machine, and copper was used as the nucleus attachment metal, and it vapor-deposited so that membrane resistance might become 4.0ohms / ** about zinc in a corona treatment side. The slit of this film was carried out and the metalization film with a full [of 38mm] and a margin width of 1mm was obtained. The component volume was carried out using film pair 2 obtained reel, metallizing was carried out to the end face of a component, lead wire was taken out from here, and the capacitor element with a capacity of 5 micro F was created. The obtained evaluation result about a polypropylene film and a capacitor element was summarized in Table 1.

[0081] (Example 1 of a comparison) II obtained [mmmm / ash content / 23 ppm and limiting viscosity] the polypropylene film (for 97.5% and mmmm, 99.1% and a plane orientation multiplier are [II] 0.0128), and the capacitor element by the same approach as an example 1 99.3% 98.0%

using the polypropylene raw material 1.6 dl/g and whose melt flow rate are 3.2g / 10 minutes. The obtained evaluation result about a polypropylene film and a capacitor element was summarized in Table 1.

[0082] (Example 2 of a comparison) 99.9% and ash content are [II / 12 ppm and limiting viscosity / 1.8 dl/g and a melt flow rate] after crosswise extension, although 99.8% and mmmm tried production of a polypropylene film by the same approach as an example 1 using the polypropylene raw material which are 2.4g / 10 minutes, and it occurred frequently, and the film tear was stabilized and was not able to extract a film. II of the film currently extracted without being torn was [the plane orientation multiplier of mmmm] 0.0165 99.9% 99.7%.

[0083] (Example 3 of a comparison) II obtained [mmmm / ash content / 21 ppm and limiting viscosity] the polypropylene film (for 98.2% and mmmm, 98.5% and a plane orientation multiplier are [II] 0.0132), and the capacitor element by the same approach as an example 1 98.9% 98.4% using the polypropylene raw material 1.5 dl/g and whose melt flow rate are 3.9g / 10 minutes. The obtained evaluation result about a polypropylene film and a capacitor element was summarized in Table 1.

[0084] (Example 4 of a comparison) The polypropylene film (for 99.0% and mmmm, 99.7% and a plane orientation multiplier are [II] 0.0105) and the capacitor element were obtained by the same approach as an example 1 using the same polypropylene raw material as an example 1 except having set the extension rate of a longitudinal direction to 10000% / min. The obtained evaluation result about a polypropylene film and a capacitor element was summarized in Table 1.

[0085] (Examples 2 and 3) The polypropylene film and the capacitor element were obtained by the same approach as an example 1 using the same polypropylene raw material as an example 1 except having made the preheat temperature and extension temperature of a longitudinal direction into 148 degrees C, 153 degrees C (example 2), 138 degrees C, and 143 degrees C (example 3), respectively. For the plane orientation multiplier, II of 0.0121 and the polypropylene film of an example 3 was [II of the polypropylene film of an example 2 / mmmm / the plane orientation multiplier of mmmm] 0.0143 99.7% 99.0% 99.7% 99.0%. The obtained evaluation result about a polypropylene film and a capacitor element was summarized in Table 1.

[0086] (Example 4) The polypropylene film (for 99.0% and mmmm, 99.7% and a plane orientation multiplier are [II] 0.0126) and the capacitor element were obtained by the same approach as an example 1 using the same polypropylene raw material as an example 1 except having set the extension rate of a longitudinal direction to 40000% / min. The obtained evaluation result about a polypropylene film and a capacitor element was summarized in Table 1.

[0087] (Example 5) The polypropylene film (for 99.4% and mmmm, 99.8% and a plane orientation multiplier are [II] 0.0139) and the capacitor element were obtained by the same approach as an example 1 except having used the raw material which carried out the dryblend of the polypropylene raw material used for the example 1, and the polypropylene raw material used for the example 2 of a comparison to 1:1. The obtained evaluation result about a polypropylene film and a capacitor element was summarized in Table 1.

[0088] (Example 6) The polypropylene film (for 98.6% and mmmm, 99.2% and a plane orientation multiplier are [II] 0.0129) and the capacitor element were obtained by the same approach as an example 1 except having used the raw material which carried out the dryblend of the polypropylene raw material used for the example 1, and the polypropylene raw material used for the example 1 of a comparison to 1:2. The obtained evaluation result about a polypropylene film and a capacitor element was summarized in Table 1.

[0089] (Example 7) II supplies to an extruder that to which ash content added [mmmm / 18 ppm and limiting viscosity / 1.6 dl/g and a melt flow rate] 3000 ppm [of 2,6-di-t-butyl-p-cresol] (BHT), and TERORAKISU [methylene -3 (3, 5-G t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate] methane (Irganox1010) 4000ppm 99.8% in the polypropylene raw material which are 3.2g / 10 minutes 99.1%. After fused at the temperature of 280 degrees C, having carried out extrusion molding to the shape of a sheet from the mouthpiece T molds, twisting around a casting drum with a temperature of 80 degrees C, carrying out cooling solidification and stripping the sheet from a casting drum, it cooled slowly with a 60-degree C roll, and returned to the room temperature. [0090] Subsequently, the preheating of the obtained sheet was carried out at 143 degrees C, and

the extension rate extended to through between the rolls which maintained at the temperature of 148 degrees C succeedingly, and established the peripheral-speed difference, and extended 5 times on condition that 600000% / min to the longitudinal direction. Having led this film to the tenter succeedingly, having extended 11 times crosswise at the temperature of 161 degrees C, and, giving 10% of relaxation subsequently to the cross direction, it heat-treated at 150 degrees C, and the biaxial orientation polypropylene film with a thickness of 3 micrometers was obtained. Corona discharge treatment was performed to the pan in atmospheric air by the processing reinforcement of 30 W-min/m². II of the obtained film was [the plane orientation multiplier of mmmm] 0.0128 99.7% 99.0%.

[0091] This film was set to the vacuum deposition machine, and copper was used as the nucleus attachment metal, and it vapor-deposited so that membrane resistance might become 4.0ohms / ** about zinc in a corona treatment side. The slit of this film was carried out and the metalization film with a full [of 8mm] and a margin width of 1mm was obtained. The component volume was carried out using film pair 2 obtained reel, metallizing was carried out to the end face of a component, lead wire was taken out from here, and the capacitor element with a capacity of 1.5 micro F was created. The obtained evaluation result about a polypropylene film and a capacitor element was summarized in Table 2.

[0092] (Example 8) After stripping from a casting drum, the polypropylene film (for 98.9% and mmmm, 99.5% and a plane orientation multiplier are [II] 0.0129) and the capacitor element were obtained by the same approach as an example 7 except having returned to the room temperature, without performing annealing according the sheet to a 60-degree C roll. The obtained evaluation result about a polypropylene film and a capacitor element was summarized in Table 2. In addition, in the tenter, gaps occurred frequently and, as for this film, productivity fell [the clip] by tear. Moreover, meandering of a film and a crease wrinkle arose at the time of the component volume of a capacitor element, and component volume yield fell.

[0093] (Example 5 of a comparison) II obtained [mmmm / ash content / 23 ppm and limiting viscosity] the polypropylene film (for 97.4% and mmmm, 99.1% and a plane orientation multiplier are [II] 0.0127), and the capacitor element by the same approach as an example 7 99.3% 98.0% using the polypropylene raw material 1.6 dl/g and whose melt flow rate are 3.2g / 10 minutes. The obtained evaluation result about a polypropylene film and a capacitor element was summarized in Table 2.

[0094] (Example 6 of a comparison) The polypropylene film (for 99.0% and mmmm, 99.7% and a plane orientation multiplier are [II] 0.0104) and the capacitor element were obtained by the same approach as an example 7 using the same polypropylene raw material as an example 7 except having set the extension rate of a longitudinal direction to 10000% / min. The obtained evaluation result about a polypropylene film and a capacitor element was summarized in Table 2.

[0095]

[Table 1]

	実施例 7	実施例 8	比較例 5	比較例 6
熱収縮率 (%)	2. 0	2. 1	3. 6	2. 3
カール度 (%)	1. 0	13. 0	2. 5	6. 5
素子絶縁破壊強度 (V/μm)	180	170	115	175
素子ライフ (時間)	1300	720	250	450
スリット作業性	A	C	B	D
メタコン歩留まり	A	B	B	C

[0097]

[Effect of the Invention] According to this invention, the capacitor which it excelled in the dielectric-breakdown-proof property over a long period of time [in thermal resistance and an elevated temperature], and aggravation of the yield of a capacitor manufacture processing process was controlled [capacitor], the polypropylene film which reduced dispersion in quality was obtained [capacitor], and it excelled [capacitor] in the long-term dielectric-breakdown property in thermal resistance and an elevated temperature using this polypropylene film as a dielectric further, and reduced dispersion in quality can be obtained.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-156939

(43)公開日 平成10年(1998)6月16日

(51)IntCl.⁶

識別記号

F I

B 2 9 C 55/12

B 2 9 C 55/12

C 0 8 J 5/18

C E S

C 0 8 J 5/18

C E S

H 0 1 G 4/18

3 2 7

H 0 1 G 4/18

3 2 7 Z

// B 2 9 K 23:00

B 2 9 L 7:00

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平9-256613

(22)出願日 平成9年(1997)9月22日

(31)優先権主張番号 特願平8-264888

(32)優先日 平8(1996)10月4日

(33)優先権主張国 日本(J P)

(71)出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72)発明者 上田 隆司

滋賀県大津市園山一丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72)発明者 田中 茂

滋賀県大津市園山一丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72)発明者 永井 逸夫

滋賀県大津市園山一丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(54)【発明の名称】 ポリプロピレンフィルムおよびコンデンサー

(57)【要約】

【課題】耐熱性および高温での長期耐絶縁破壊特性に優れ、コンデンサー製造加工工程の歩留まりの悪化を抑制し、品質のばらつきを低減させたポリプロピレンフィルム、およびこのポリプロピレンフィルムを誘電体として用いた耐熱性および高温での長期耐絶縁破壊特性に優れ、かつ品質のばらつきを低減させたコンデンサーを提供する。

【解決手段】二軸配向されたポリプロピレンフィルムであって、該フィルムのアイソタクシシティが98～99.5%であり、アイソタクチックペンタッド分率が99%を越え、面配向係数が0.012～0.015であることを特徴とするポリプロピレンフィルムおよびそれを誘電体とするコンデンサー。

【特許請求の範囲】

【請求項1】二軸配向されたポリプロピレンフィルムであって、該ポリプロピレンフィルムのアイソタクチシティが98～99.5%であり、アイソタクチックペンタッド分率が99%を越え、かつ面配向係数が0.012～0.015であることを特徴とするポリプロピレンフィルム。

【請求項2】幅方向のカール度が10%以下であることを特徴とする請求項1に記載のポリプロピレンフィルム。

【請求項3】請求項1または2のいずれかに記載のポリプロピレンフィルムを誘電体とすることを特徴とするコンデンサー。

【請求項4】請求項1または2のいずれかに記載のポリプロピレンフィルムを誘電体とし、該フィルム表面の少なくとも片面に内部電極として金属層を設けたことを特徴とするコンデンサー。

【請求項5】スリット幅が5～50mmのフィルムを巻回してなることを特徴とする請求項3または4のいずれかに記載のコンデンサー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリプロピレンフィルムとそれを用いたコンデンサーに関し、特に耐熱性および耐絶縁破壊特性に優れた二軸配向ポリプロピレンフィルム、およびそれを誘電体として用いた耐熱性、耐絶縁破壊特性に優れたコンデンサーに関するものである。

【0002】

【従来の技術】二軸配向ポリプロピレンフィルムは、透明性、光沢性などの光学的特性や破断強度、破断伸度などの機械的的特性に優れ、さらに水蒸気バリア性能、優れた電気特性などにより、包装用途、テープ用途、コンデンサー用途などに広範に用いられている。

【0003】かかる二軸配向ポリプロピレンフィルムは、フィルムコンデンサーの誘電体として用いる代表的な素材の一つであるが、もう一つの代表的素材であるポリエステルフィルムと比較して耐熱性が低いため、コンデンサーとしての最高使用温度が85℃程度に制限されていた。この原因として、使用温度が高温になると、フィルムの非晶部、異物の影響等から、本来ポリプロピレンフィルムの特長であるべき絶縁破壊強度が急激に低下してしまい、特に長期間の使用に耐えられなくなる場合があったからである。

【0004】一方、電気装置の小型化に伴い、素子の密集化および高温化が進展し、従来のポリプロピレンフィルムコンデンサーの最高使用温度をさらに上昇させたいという要求が強くなってきている。このためには、従来のポリプロピレンフィルムコンデンサーの最高使用温度である85℃よりも高温でしかも長期に性能を維持する

必要があった。

【0005】このためには(1)短時間の急速な加熱による機械的変形すなわち熱収縮率が適度に小さいこと、(2)高温でのフィルム電気特性が優れること、および(3)電気特性の高温下での経時的な低下が小さいことが求められていた。

【0006】上記(1)の理由としては、コンデンサー素子作成時、ポリプロピレンフィルムは電極と重ねて巻き取られた段階で一定温度下で熱処理が施され、適度な熱収縮を与えて巻締まりを発生させることによる形態保持やフィルム層間の空気の追い出しを行うのが一般的であるが、熱収縮が大きすぎると素子の変形によるコンデンサーの容量の低下や素子の破壊が生じる場合があったからである。また、熱収縮率が小さすぎると巻締まりが不十分であり、長期高温使用下での誘電正接の上昇による素子の破壊が生じる場合があった。

【0007】また電気装置の小型化に伴い、上記の特性の向上が望まれている一方でフィルムコンデンサーそのものをさらに小型にしたいという要求も強くなってきている。このためには、コンデンサーの単位体積あたりの静電容量を高める必要があり、誘電体であるフィルムの厚みを薄くする必要があった。

【0008】しかしながら、フィルムが薄くなるに従い、フィルムの取り扱い時の作業性および電気特性に関し、種々の問題が生じてきている。フィルムコンデンサーの製造加工工程の素子巻き前のスリット工程もその一つで、このスリット時の作業性が悪いとスリットした部分が盛り上がる現象が起こったり、フィルム破れによりスリットでの収率が低下することがあった。スリットした部分が盛り上がるとコンデンサーフィルムとしての厚みの均一性が損なわれ、素子作製時の歩留まりが悪化する場合があるばかりか、絶縁破壊強度などの電気特性の品質にばらつきを生じさせる場合があった。さらに、フィルムコンデンサーの外部電極端子と内部電極であるフィルム面上に蒸着された金属とを結びつけるため、素子巻き後、素子の両側をメタリコンと呼ばれる金属を溶射する工程があるが、このときフィルム端部が乱れていると溶射斑を引き起こし、接触不良や絶縁不良を引き起こすことがあった。

【0009】さらにフィルムが薄くなるに従い、フィルム表面に金属層を設ける蒸着加工工程で、飛来した金属による熱負けで金属層を設けたフィルムの表面が白化する欠点が増え、コンデンサー素子に絶縁不良を引き起こしたり、フィルムに穴(ピンホール)があき、フィルム破れやコンデンサー素子の絶縁不良につながるものがあった。

【0010】また、一方でコンデンサー素子の小型化において、フィルム厚みを薄くすること以外にスリット幅は狭くすることも行われる。スリット幅を狭くすると巻き取り張力の制御が難しく、強すぎれば長手方向にフィ

ルムが伸ばされ、長手方向に筋が生じる欠点となり、弱すぎれば、フィルムが蛇行し端部が揃わずメタリコンとの接触不良による絶縁不良を引き起こすことがあった。

【0011】このような課題に対し、特開平6-236709号公報には灰分が低く、沸騰n-ヘプタン可溶分が1~10重量%であることから加工性に優れ、室温から80℃までの電気絶縁性に優れた高分子絶縁材料が開示されており、沸騰n-ヘプタン不溶部のアイソタクチックペンタッド分率が90%以上のものが好ましいとの示唆がある。

【0012】また、特開平7-25946号公報には同じく沸騰n-ヘプタン不溶分が80重量%以上、特に好ましくは96重量%以上であり、その沸騰n-ヘプタン不溶成分のアイソタクチックペンタッド分率が0.970~0.995の範囲にあるプロピレン重合体およびこれを用いた成形体の開示がある。

【0013】しかし、これらに開示されたように、単に沸騰n-ヘプタン不溶分のアイソタクチックペンタッド分率の高い二軸配向ポリプロピレンフィルムでは、本発明の目指す85℃を越える高温での耐絶縁破壊特性とこのフィルムを誘電体として用いたコンデンサー素子の長期耐熱性が不十分であった。すなわち、上記の従来の技術による立体規則性の高い二軸配向ポリプロピレンフィルムは、沸騰n-ヘプタン不溶部のアイソタクチックペンタッド分率がそこそ高いものの、n-ヘプタン可溶分のアイソタクチックペンタッド分率が低いため、フィルムとしてのアイソタクチックペンタッド分率が結果として低く、立体規則性が不十分であった。またアイソタクチシティが極めて高い、いわゆる高結晶性の二軸配向ポリプロピレンフィルムは、立体規則性が不十分であるが故に製膜性が極めて悪く、耐熱性と耐絶縁破壊特性に優れた二軸配向ポリプロピレンフィルムを製造するための工業的に有用な技術として確立されるには至っていなかった。

【0014】これらの欠点を解消するため、特公平4-28727号公報にはアイソタクチックペンタッド分率が0.960~0.990の範囲にあり、かつ沸騰n-ヘキサンおよび沸騰n-ヘプタンで逐次抽出した被抽出物の全量が3.0~6.0%とすることで成形性に優れた結晶性ポリプロピレンフィルムが提案されている。しかし、このポリプロピレンフィルムはアイソタクチックペンタッド分率が十分ではなく、高温での耐絶縁破壊特性が不十分であった。

【0015】さらに特開平5-217799号公報には、特定の熱変形温度とヤング率を有し、結晶化度が高く、立体規則性の良い高剛性ポリプロピレンフィルムに金属を蒸着した高剛性蒸着金属化フィルムを用いた蒸着フィルムコンデンサーが提案されている。しかし立体規則性は高々90%程度であり、高温での絶縁破壊特性が不十分であった。

【0016】さらに特開平7-50224号公報には、120℃における熱収縮率が長さ方向で4.0%以下、幅方向で0.8%以下である金属化ポリプロピレンフィルムの開示がある。しかしこのフィルムのアイソタクチシティおよび立体規則性が従来のものであり、今後の高度な要求に対応するための、本発明の目的である高温での耐絶縁破壊特性が必ずしも十分とは言えなかった。

【0017】

【発明が解決しようとする課題】本発明者等は、ポリプロピレンフィルムのアイソタクチシティと立体規則性を高度に制御することで、極めてアイソタクチシティの高いポリプロピレンフィルムの製膜を可能にし、さらに適正な製膜条件を採用することにより、従来の技術では達成し得なかった、ポリプロピレンフィルムの特徴である耐絶縁破壊特性を一層向上させ、さらには高温での長期劣化の抑制された品質のばらつきの小さいコンデンサーが得られ、かつコンデンサーの小型化に適合する薄膜フィルムが得られることを見出し本発明に至ったものである。

【0018】本発明の目的は、耐熱性および高温での長期耐絶縁破壊特性に優れ、さらにはコンデンサー製造加工工程での歩留まり悪化を抑制し、品質のばらつきを低減させたポリプロピレンフィルムを提供することにある。

【0019】本発明の他の目的は、上記ポリプロピレンフィルムを誘電体として用いた耐熱性および高温での長期耐絶縁破壊特性に優れ、かつ品質のばらつきを低減させたコンデンサーを提供することにある。

【0020】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記目的を達成するものであって、本発明のポリプロピレンフィルムは、二軸配向したポリプロピレンフィルムであって、そのポリプロピレンフィルムのアイソタクチシティが98~99.5%であり、アイソタクチックペンタッド分率が99%を越え、面配向係数が0.012~0.015であることを特徴とするポリプロピレンフィルムである。

【0021】そして本発明のコンデンサーは、上記ポリプロピレンフィルムを誘電体として用いたものである。

【0022】

【発明の実施の形態】本発明のポリプロピレンフィルムに用いられるポリプロピレンは、主としてプロピレンの単独重合体からなるが、本発明の目的を阻害しない範囲で他の不飽和炭化水素による共重合成分などを含有してもよく、プロピレンが単独ではない重合体がブレンドされていてもよい。このような共重合成分やブレンド物を構成する単量体成分として例えばエチレン、プロピレン（共重合されたブレンド物の場合）、1-ブテン、1-ペンテン、3-メチルペンテン-1、3-メチルブテン-1、1-ヘキセン、4-メチルペンテン-1、5-エ

チルヘキセン-1、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、ビニルシクロヘキセン、スチレン、アリルベンゼン、シクロペンテン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネンなどが挙げられる。共重合量またブレンド量は、耐絶縁破壊特性、耐熱性の点から共重合量は1 mol %未満、ブレンド物は10重量%未満が好ましい。

【0023】本発明において、ポリプロピレンフィルムのアイソタクチシティは、製膜性の点で99.5%以下であることが必要である。ここでアイソタクチシティとはフィルムを沸騰n-ヘプタンで抽出した場合の、抽出前フィルム重量に対する不溶分の重量の割合により定義される。アイソタクチシティが高すぎると、特開平6-236709号公報にあるように二軸配向したフィルムを製造する際、延伸性が悪く、製膜が著しく困難となる。また耐熱性、耐絶縁破壊特性の点でアイソタクチシティは98%以上である必要がある。良好な製膜性と耐熱性、耐絶縁破壊特性のためにより好ましいアイソタクチシティは98.5~99.5%であり、さらには98.7~99.3%が好ましい。

【0024】このようなアイソタクチシティを有するポリプロピレンフィルムとするには、原料であるポリプロピレン樹脂の沸騰n-ヘプタンに溶けやすい低分子量成分や、立体規則性の低い、いわゆるアタクチックの部分の割合が適度に低いものを選択するなどの方法を採用することができる。

【0025】本発明において、ポリプロピレンフィルムの立体規則性は、 ^{13}C -NMRにより測定したメチル基の吸収ピークによるペンタッド分率により評価することができる。一般的に、ポリプロピレン分子鎖における5個の繰返し単位（ペンタッド）の立体配座は、mmmm、mmmr、rmmr、...、rrrr、mrrr、mrrmといったものがある。ここで、mはメソ（meso）、rはラセモ（rasemo）の立体配座を示す。

【0026】ポリプロピレンフィルムのペンタッド分率は、例えばT. Hayashiらの報告[Polymer, 29, 138~143 (1988)]等にあるように、上記各立体配座を有するセグメントの比率を ^{13}C -NMRから求めることができる。これらの内、全メチル基の吸収強度に対するmmmmの立体配座の割合すなわちアイソタクチックペンタッド分率（以下mmmmと省略する場合がある）はm (mmmm) m、m (mmmm) r、r (mmmm) rの3つのヘプタッド分率の和として定義される。

【0027】本発明のポリプロピレンフィルムのアイソタクチックペンタッド分率mmmmは、99%を越える。このようなフィルムは、極めて長いアイソタクチックセグメントを持つ分子から構成されたポリプロピレンからなっているため、高結晶性、高耐熱性、高耐絶縁破

壊特性のフィルムを与えうる。本発明のポリプロピレンフィルムのmmmmは、高耐熱性、高耐絶縁破壊特性の点で好ましくは99.1%以上であり、より好ましくは99.2%以上であり、さらに好ましくは99.3%以上である。

【0028】このような立体規則性を付与するには、原料であるポリプロピレン樹脂の立体規則性を高度に制御することが有効である。このような原料を作成する方法としては、ポリプロピレンを重合する際の、触媒系（固体触媒、外部添加電子供与性化合物）の選定やこれらの純度により達成される。原料のポリプロピレン樹脂のmmmmが高いものはポリプロピレンフィルムのmmmmが高くなる傾向が認められるが、原料の押出系内での極度の熱劣化もmmmmを低下させるため、高温押出系での原料の長時間滞留を避けるなどの構造的工夫、押出条件が適宜選択される。

【0029】また本発明のポリプロピレンフィルムに用いられるポリプロピレンの重合過程においては、金属を含む化合物を触媒として用い、必要に応じ、重合後にこの残燐を除去することが一般的であるが、この残燐は樹脂を完全に燃焼させた残りの金属酸化物の量を求めることで評価でき、本発明ではこれを灰分と呼ぶ。本発明のポリプロピレンフィルムの灰分は30ppm以下であることが好ましく、より好ましくは25ppm以下であり、さらに好ましくは20ppm以下である。

【0030】灰分が多すぎると、そのフィルムの耐絶縁破壊特性が低下し、これを用いたコンデンサーの絶縁破壊強度が低下する場合がある。灰分をこのような範囲とするためには、触媒残燐の少ない原料を用いることが重要であるが、製膜時の押出系からの汚染も極力低減するなどの方法、例えばブリード時間を1時間以上かけるなどの方法を採用することができる。

【0031】本発明のポリプロピレンフィルムに用いられるポリプロピレンには、公知の添加剤、例えば結晶核剤、酸化防止剤、熱安定剤、すべり剤、帯電防止剤、ブロッキング防止剤、充填剤、粘度調整剤、着色防止剤などを含有させてもよい。

【0032】これらの中で、酸化防止剤の種類および添加量の選定は長期耐熱性にとって重要である。本発明のポリプロピレンフィルムに添加される酸化防止剤は立体障害性を有するフェノール性のもので、そのうち少なくとも1種は分子量500以上の高分子量型のものが溶融押し時の飛散防止のために好ましい。この具体例としては種々のものが挙げられるが、例えば2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール（BHT：分子量220.4）とともに1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル）ベンゼン（例えばチバガイギー製Irganox1330：分子量775.2）またはテトラキス〔メチレン-3（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオ

ネート]メタン(例えばチバガイギー製Irganox1010:分子量1177.7)等を併用することが好ましい。これら酸化防止剤の総含有量はポリプロピレン全量に対して0.03~1重量%(300~10000ppm)の範囲が好ましい。含有量が少ないと長期耐熱性に劣る場合があり、多すぎると、これら酸化防止剤のブリードアウトによる高温下でのブロッキングにより、コンデンサー素子に悪影響を及ぼす場合がある。より好ましい含有量は0.1~0.9重量%であり、さらに好ましくは0.2~0.8重量%である。

【0033】本発明において、ポリプロピレンフィルムに使用される立体規則性に優れたポリプロピレンの極限粘度は、特に限定されないが、製膜性の点から1~10dl/gの範囲のものが好ましい。また、230℃、2.16kg加重におけるメルトフローレートは製膜性の点から2~5g/10分のものが好ましい。極限粘度やメルトフローレートを上記の値とするためには、平均分子量や分子量分布を制御する方法などが採用される。

【0034】本発明のポリプロピレンフィルムは、上述した特性を与える原料を用い、二軸配向されることによって得られる。未配向のフィルムでは本発明の目的とする高結晶性、高耐熱性、高耐絶縁破壊特性のフィルムは得られない。二軸配向の方法としては、インフレーション同時二軸延伸法、ステンター同時二軸延伸法、ステンター逐次二軸延伸法のいずれの処方によって得られるが、その中でも、製膜安定性、厚み均一性、後述する面配向係数を制御する点においてステンター逐次二軸延伸法により製膜されたものが好ましく用いられる。

【0035】本発明の二軸配向されたポリプロピレンフィルムの面配向係数は0.012~0.015であることが必要である。面配向係数が0.012未満では本発明の目的とするスリット性が悪く、素子巻き工程での歩留まりが悪化し、またメタリコン工程での接触不良を引き起こすばかりか、高温時の絶縁破壊強度が悪化する傾向にある。一方、面配向係数が0.015を越えるとスリット性は良好であるが、フィルムの製造時に配向が高すぎるためにフィルム破れを頻発させ、生産性が低下する。面配向係数の好ましい範囲としては0.0125~0.0145であり、更に好ましくは0.0128~0.014である。

【0036】本発明の二軸配向されたポリプロピレンフィルムは、120℃、15分間加熱時の機械方向と幅方向の熱収縮率の和が1.5~3.5%の範囲であることが好ましい。熱収縮率が大きすぎると、電極としての金属層形成時に寸法変化を起こしフィルムロールにシワが入ったり、コンデンサー素子作成時の熱による機械的変形が大きすぎるためにフィルム中および/あるいは外部電極との接触部にストレスが発生し、コンデンサーの容量低下が大きくなったり、素子の破壊に至る場合がある。熱収縮率が低すぎる場合は、コンデンサー素子作成

時の熱処理による巻締まりが不十分となり、形態保持性や容量変化率に悪影響を及ぼすことがある。さらに好ましい熱収縮率は上記の和が1.6~3.3%であり、さらには1.7~3%、さらには1.8~2.8%、特に1.8~2.5%の範囲が好ましい。

【0037】本発明において、二軸配向されたポリプロピレンフィルムの幅方向のカール度が10%以下であることが好ましい。カール度が10%を越えるとスリット後のフィルムの巻き取り時に蛇行したり、折れ皺を生じさせる場合がある。また、コンデンサー素子の素子巻時にも同様なフィルムの蛇行や折れ皺が生じ、いずれも生産性が低下するばかりか、良好な素子巻が行われたようにみえるコンデンサーであっても絶縁不良につながる場合がある。カール度はより好ましくは5%以下であり、更に好ましくは3%以下である。カール度を10%以下にするためには、フィルムを製造する過程においてフィルムの表裏で受ける熱量を同等にする工夫が必要である。

【0038】本発明において、二軸配向されたポリプロピレンフィルムの厚みは、製膜性や機械特性、電気特性の点から2~30μmが望ましく、好ましくは2.5~20μmである。フィルムの厚みが小さすぎると、絶縁破壊強度や機械的強度に劣る場合があり、金属化、特に熱負けによるフィルムの損傷が発生する場合がある。また、フィルムの厚みが大きすぎると均一な厚みのフィルムを製膜することが困難になり、またコンデンサー用の誘電体として用いた場合、体積当たりの静電容量が小さくなるため好ましくない。本発明の二軸配向されたポリプロピレンフィルムに金属層を形成して用いる場合、金属層を形成する面に、接着力を高めるためコロナ放電処理あるいはプラズマ処理を行うことが好ましい。コロナ放電処理は公知の方法を用いることができるが、処理をする際に雰囲気ガスとして空気、炭酸ガス、窒素ガスおよびこれらの混合ガス中での処理が好ましい。またプラズマ処理は、種々の気体をプラズマ状態におき、フィルム表面を化学変成させる方法を採用することができ、例えば特開昭59-98140号公報に記載されている方法などがある。

【0039】本発明のコンデンサーに誘電体として使用する二軸配向されたポリプロピレンフィルムは、内部電極として用いる金属箔と共に巻回して使用しても良く、また内部電極として予めフィルム表面の少なくとも片面に金属層を設けた金属化フィルムとして巻回して使用しても良いが、コンデンサー素子の小型化のためには、電極として予めフィルム表面の少なくとも片面に金属層を設けた金属化フィルムとして巻回して使用したものがより好ましい。また、内部電極としてフィルム表面の少なくとも片面に金属層を設けることにより、コンデンサーにセルフヒーリングと呼ばれる絶縁破壊部の自己修復能力を与え保安性を一層保つことができる。

【0040】本発明の二軸配向されたポリプロピレンフィルムに金属層を形成する場合の金属は特に限定されることはないが、アルミニウム、亜鉛、銅、錫、銀、ニッケル等を単独または併用で使用するのが金属層の耐久性、生産性の点で好ましい。

【0041】本発明の二軸配向されたポリプロピレンフィルムに金属層を形成する方法は、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンビーム法等が挙げられるが、特に限定されることはない。

【0042】本発明において、金属化フィルムの膜抵抗値は $1\sim40\Omega/\square$ の範囲が好ましく採用される。より好ましくは $1.2\sim30\Omega/\square$ である。膜抵抗値が小さすぎると、蒸着膜の厚みが厚く蒸着時に熱負けが生じアバタ状の表面欠点や $4\mu\text{m}$ 前後の薄いフィルムでは穴アキ等が発生することがある。膜抵抗値が大きすぎると誘電損失が悪化する傾向にある。膜抵抗値をこの範囲とするには、蒸着時の膜抵抗値のモニターにより制御する方法が好ましく採用される。

【0043】膜抵抗値は、蒸着されたフィルムサンプルを長手方向に幅 2mm 長さ 50mm で切り出し、切り出したものの長手方向の抵抗値を4点接触法で測定し、幅および電圧測定端子間隙で校正する。

【0044】本発明において、二軸配向されたポリプロピレンフィルムに金属層を形成する時に設けられるマージン（電気絶縁目的などにより金属層を形成する面に設けられる金属層のない部分）の仕様は、通常タイプ以外にヒューズ機構を設けた種々のものなど目的に応じて採用でき、特に限定されることはない。

【0045】本発明のコンデンサーの形式は、乾式や、油浸式等が挙げられるが、特に限定されることはない。

【0046】本発明のコンデンサーに誘電体として用いられるポリプロピレンフィルムのスリット幅は特に制限はないが、スリット幅が $5\sim50\text{mm}$ であるとコンデンサーの小型化とコンデンサー製造時の歩留まりを両立できるため、好ましい。

【0047】本発明の二軸配向されたポリプロピレンフィルムを誘電体として用いたフィルムコンデンサーの 105°C での交流絶縁破壊強度は単位厚み当たり $200\text{V}/\mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。ポリプロピレンフィルムコンデンサーの定格電圧は通常 $45\sim50\text{V}/\mu\text{m}$ であり、安全性を考慮してこの4倍以上の値が好ましいからである。さらに好ましくは $210\text{V}/\mu\text{m}$ 以上である。フィルムコンデンサーの絶縁破壊強度をこの範囲とするためにはコンデンサーへの加工時でのシワや傷の発生を避けることなどが有効である。

【0048】本発明の二軸配向されたポリプロピレンフィルムを誘電体として用いたフィルムコンデンサーの 105°C での単位厚み当たり $60\text{V}/\mu\text{m}$ （定格電圧の $1.2\sim1.3$ 倍）の交流電圧課電下での寿命は、コンデンサーが装填された装置の保証期間の点で 500 時間

以上であることが好ましく、さらに好ましくは 1000 時間以上である。寿命をこの範囲とするためには、適正な量の酸化防止剤を添加すること、コンデンサーへの加工時で 100°C 程度の熱処理を行うこと、シワや傷の発生を避けること、エポキシ樹脂包埋やオイル含浸の後金属缶内への封印など（外装）により外気との接触を遮断することなどを併用することが有効である。

【0049】次に本発明の二軸配向されたポリプロピレンフィルムおよびそれを誘電体とするコンデンサーの製造方法を以下に説明するが、必ずしもこれに限定されるものではない。

【0050】まず、ポリプロピレン原料を押出機に供給し、加熱溶融し、濾過フィルターを通した後、 $220\sim320^\circ\text{C}$ の温度でスリット状口金から溶融押し出し、 $40\sim85^\circ\text{C}$ の温度に保たれたキャストドラムに巻き付けて冷却固化せしめ、未延伸フィルムを作る。このときキャストドラム温度が高すぎるとフィルムの結晶化が進行しすぎ後の工程での延伸が困難になったり、熱収縮率が大きくなりすぎる場合がある。

【0051】また、二軸延伸後のフィルムのカール度を低減するため、キャストドラムに巻き付けて冷却固化せしめたフィルムを、室温まで冷却する過程で 30°C からキャストドラム温度より 5°C 低い温度範囲に保たれた冷却ロールで徐冷することが好ましい。

【0052】次にこの未延伸フィルムを二軸延伸して、二軸配向せしめる。まず未延伸フィルムを $120\sim150^\circ\text{C}$ に保たれたロールに通して予熱し、引き続き該シートを $140^\circ\text{C}\sim150^\circ\text{C}$ の温度に保ち周速差を設けたロール間に通し、長手方向に $2\sim6$ 倍に延伸し、ただちに室温に冷却する。本発明の mm が 99% を超えるポリプロピレンフィルムは、予熱温度 130°C 以下、延伸温度 140°C 以下では熱量が不足して延伸ムラを起こしたり破けて製膜できない場合があり、 140°C を超える延伸温度を採用することが重要である。

【0053】また、長手方向の延伸速度を $20000\sim1000000\%/ \text{min}$ で行うことが本発明の面配向得るために重要であり、好ましくは $50000\sim800000\%/ \text{min}$ である。長手方向の延伸速度が $20000\%/ \text{min}$ 未満ではフィルムの面配向が不十分となりコンデンサーとするとスリット性が悪く、素子巻き工程での歩留まりが悪化し、またメタリコン工程での接触不良を引き起こすばかりか、高温時の絶縁破壊強度が悪化する傾向にある。一方、 $1000000\%/ \text{min}$ を超えると延伸ムラを起こしたり破けて製膜できない場合がある。

【0054】引き続き該延伸フィルムをステンターに導いて、 $155\sim165^\circ\text{C}$ の温度で幅方向に $5\sim15$ 倍に延伸し、次いで幅方向に $2\sim20\%$ の弛緩を与えつつ、 $140\sim160^\circ\text{C}$ の温度で熱固定して巻取る。

【0055】その後、蒸着を施す面に蒸着金属の接着性

を良くするために、空气中、窒素中、炭酸ガス中あるいはこれらの混合気体中でコロナ放電処理を行いワインダーで巻取る。

【0056】得られたフィルムを真空蒸着装置にセットし、目的に応じた金属を、所定の膜抵抗に蒸着する。この蒸着フィルムをスリットし、コンデンサー素子を作るための2リール対の蒸着リールとする。その後、素子状に巻回し、熱プレスして扁平状に成形し、端部の金属溶射（メタリコン工程）、リード取り出し、外装を経てコンデンサーとする。

【0057】本発明の二軸配向されたポリプロピレンフィルムは、上記コンデンサー用途以外に、耐熱性、カット成形性、低い熱収縮率を生かして、種々の包装用途として、例えばこれにヒートシール層とラミネートして使用でき、また粘着テープやつや出しフィルム（プリントラミネート）などとしても好適に用いることができる。

【0058】本発明における特性値の測定方法、並びに評価方法は次のとおりである。

(1) アイソタクチシティ（アイソタクチックインデックス：II）

試料を60℃以下の温度のn-ヘプタンで2時間抽出し、ポリプロピレンへの添加物を除去する。その後130℃で2時間真空乾燥する。これから重量W（mg）の試料を取り、ソックスレー抽出器に入れ沸騰n-ヘプタンで12時間抽出する。次に、この試料を取り出しアセトンで十分洗浄した後、130℃で6時間真空乾燥しその後常温まで冷却し、重量W'（mg）を測定し、次式で求めた。

$$【0059】II = (W' / W) \times 100 (\%)$$

【0060】(2) アイソタクチックペンタッド分率

試料をo-ジクロロベンゼンに溶解し、JEOL製JNM-GX270装置を用い、共鳴周波数67.93MHzで¹³C-NMRを測定した。得られたスペクトルの帰属およびペンタッド分率の計算については、T. Hayashiが行った方法[Polymer, 29, 138~143 (1988)]に基づき、メチル基由来のスペクトルについて、mmmmmピークを21.855ppmとして各ピークの帰属を行い、ピーク面積を求めてメチル基由来全ピーク面積に対する比率を百分率で表示した。詳細な測定条件は以下のとおりである。

【0061】測定溶媒：o-ジクロロベンゼン（90wt%）／ベンゼン-D₆（10wt%）

試料濃度：15~20wt%

測定温度：120~130℃

共鳴周波数：67.93MHz

パルス幅：10μsec（45°パルス）

パルス繰り返し時間：7.091sec

データ点：32K

積算回数：8168

測定モード：ノイズデカップリング

【0062】(3) 面配向係数の測定

JIS-K7105に規定された方法に従って、ナトリウムD線を光源としてアッペ屈折率計を用いて長手方向、幅方向、厚さ方向の屈折率を測定した（それぞれn_{MD}、n_{TD}、n_{ZD}とする）。ここで、マウント液はサリチル酸メチルを用い、25℃、65%RHにて測定した。次に下記式により面配向係数を算出した。なお、蒸着フィルムの測定は一旦、蒸着フィルムを1Nの水酸化ナトリウム水溶液に浸し、蒸着金属を溶解後、精製水で洗浄した後に測定した。

【0063】

$$\text{面配向係数} = [(n_{MD} + n_{TD}) / 2] - n_{ZD}$$

【0064】(4) 熱収縮率

フィルムを機械方向と幅方向にそれぞれ縦260mm、横10mmにサンプリングし、両端から30mmのところにマークを入れて、原寸（L₀:200mm）とする。このサンプルの下端に3gの加重をかけ、120℃のオープン中につるし15分間熱処理する。その後サンプルを取り出し、マークした長さ（L₁）を測定し、次式により熱収縮率を算出し、機械方向と幅方向の和を熱収縮率とした。

【0065】

$$\text{熱収縮率} = [(L_0 - L_1) / L_0] \times 100 (\%)$$

【0066】(5) 灰分

JIS-C-2330に準ずる。初期重量W₀の二軸配向ポリプロピレンフィルムを、白金坩堝に入れ、まずガスバーナーで十分に燃やした後、750~800℃の電気炉で、約1時間処理して完全灰化し、得られた灰の重量W₁を測定し、下式から求めた。

【0067】

$$\text{灰分} = (W_1 / W_0) \times 1000000 (\text{ppm})$$

W₀: 初期重量 (g)

W₁: 灰化重量 (g)

【0068】(6) フィルム厚み

ダイヤルゲージ式厚み計（JIS-B-7503）を用いて測定した。

【0069】(7) 素子絶縁破壊強度

熱風オープン中105℃に保持されたコンデンサー素子を、春日電気（株）製交流高圧安定化電源（周波数60Hz）に接続し、200V/秒の速度で昇圧しながら電圧を印加し、素子が破壊された時の電圧を求め、10素子測定した平均値を素子絶縁破壊強度とした。

【0070】(8) 素子ライフテスト

フィルム厚み当たり60V/μmの交流電圧（周波数60Hz）をコンデンサー素子に印加し、105℃の雰囲気中で素子が破壊するまでの時間を測定した。

【0071】(9) スリット時の作業性

ポリプロピレンフィルムをスリットしたときのスリット部分の盛り上がりの程度を電子顕微鏡で観察することにより4ランクに分けた。

【0072】A：盛り上がりがほとんどなく、巻回後のコンデンサー素子の巻き姿が良好であるもの

B：盛り上がり（0.1 μ m以下）が若干認められるもの

C：盛り上がりが認められる（0.3 μ m以下）ものの実用上問題ないもの

D：盛り上がりが大きく（0.3 μ mを越える）、巻いたときの端部が膨らみ、実用上問題が生じるもの

【0073】（10）メタリコン工程の歩留まり評価プレス工程まで作製したコンデンサ素子の端部をアルミニウムを主成分とする金属で溶射し、春日電気（株）製直流高圧安定化電源に接続し、25℃、65%RHにて50V/秒の速度で昇圧しながら電圧を印加し、素子が破壊された時の電圧を求めた。このとき、1000個の素子を測定し、破壊電圧が100V/ μ m未満である素子の不良数を求めて次のように3ランクに分けた。

【0074】

A：不良数が3個以下であり歩留まりが良好

B：不良数が4～10個であるが問題のないレベル

C：不良数が10個を越え、実用上問題が生じるもの

【0075】（11）カール度の測定

ロールに巻かれた状態のフィルムサンプルを100枚以上束ねた状態で幅方向に切開し、得られたフィルムカットシート（100枚以上束ねた状態）の幅方向の一端の中央部をクリップで固定し、カットサンプルを該クリップを使って吊したときのクリップで固定した一端と反対の幅方向の一端のフィルム幅方向のフィルムに沿った長さ（弧の長さ： M_0 ）とフィルム幅方向の両エッジ部（吊したときに水平方向になる）の直線距離（弦の長さ： M_1 ）を測定し、下記式でカール度を求めた。

【0076】

カール度 = $[(M_0 - M_1) / M_0] \times 100 (\%)$

【0077】

【実施例】本発明を実施例、比較例に基づいて以下に詳細に説明する。

【0078】（実施例1）IIが99.1%、mmmmが99.8%、灰分が18ppm、極限粘度が1.6dl/g、メルトフローレートが3.2g/10分のポリプロピレン原料に2,6-ジ-*tert*-ブチル-*p*-クレゾール（BHT）3000ppm、テトラキス[メチレン-3（3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート]メタン（Irganox1010）4000ppmを添加したものを押出機に供給して280℃の温度で熔融し、T型口金からシート状に押出成形し、80℃の温度のキャストリングドラムに巻き付けて冷却固化させ、そのシートをキャストリングドラムよりはがした後、60℃のロールで徐冷を行い、室温に戻した。

【0079】次いで、得られたシートを143℃で予熱し、引き続き148℃の温度に保ち周速差を設けたロール間に通し、長手方向に延伸速度が600000%/m

inの条件で5倍に延伸した。引き続きそのフィルムをテンターに導き、161℃の温度で幅方向に11倍延伸し、次いで幅方向に10%の弛緩を与えながら150℃で熱処理を行ない5 μ mの厚みの二軸配向ポリプロピレンフィルムを得た。さらに30W・min/m²の処理強度で大気中でコロナ放電処理を行った。得られたフィルムのIIは99.0%、mmmmは99.7%、面配向係数は0.0130であった。

【0080】このフィルムを真空蒸着機にセットし、銅を核付け金属とし、コロナ処理面に亜鉛を膜抵抗が4.0 Ω /□になるように蒸着した。このフィルムをスリットし、全幅38mm、マージン幅1mmの金属化フィルムを得た。得られたフィルム一対2リールを用いて素子巻し、素子の端面に金属溶射し、ここからリード線を取り出して容量5 μ Fのコンデンサー素子を作成した。得られたポリプロピレンフィルムとコンデンサー素子についての評価結果を表1にまとめた。

【0081】（比較例1）IIが98.0%、mmmmが99.3%、灰分が23ppm、極限粘度が1.6dl/g、メルトフローレートが3.2g/10分のポリプロピレン原料を用い、実施例1と同様の方法でポリプロピレンフィルム（IIは97.5%、mmmmは99.1%、面配向係数は0.0128）とコンデンサー素子を得た。得られたポリプロピレンフィルムとコンデンサー素子についての評価結果を表1にまとめた。

【0082】（比較例2）IIが99.8%、mmmmが99.9%、灰分が12ppm、極限粘度が1.8dl/g、メルトフローレートが2.4g/10分のポリプロピレン原料を用い、実施例1と同様の方法でポリプロピレンフィルムの作製を試みたが、幅方向の延伸後でフィルム破れが頻発し、安定してフィルムを採取することができなかった。破れずに採取できたフィルムのIIは99.7%、mmmmは99.9%、面配向係数は0.0165であった。

【0083】（比較例3）IIが98.4%、mmmmが98.9%、灰分が21ppm、極限粘度が1.5dl/g、メルトフローレートが3.9g/10分のポリプロピレン原料を用い、実施例1と同様の方法でポリプロピレンフィルム（IIは98.2%、mmmmは98.5%、面配向係数は0.0132）とコンデンサー素子を得た。得られたポリプロピレンフィルムとコンデンサー素子についての評価結果を表1にまとめた。

【0084】（比較例4）実施例1と同じポリプロピレン原料を用い、長手方向の延伸速度を100000%/minにした以外は実施例1と同様の方法でポリプロピレンフィルム（IIは99.0%、mmmmは99.7%、面配向係数は0.0105）とコンデンサー素子を得た。得られたポリプロピレンフィルムとコンデンサー素子についての評価結果を表1にまとめた。

【0085】（実施例2、3）実施例1と同じポリプロ

ビレン原料を用い、長手方向の予熱温度と延伸温度をそれぞれ148℃と153℃(実施例2)、138℃と143℃(実施例3)とした以外は実施例1と同様の方法でポリプロピレンフィルムとコンデンサー素子を得た。実施例2のポリプロピレンフィルムのIIは99.0%、mmmmは99.7%、面配向係数は0.0121、実施例3のポリプロピレンフィルムのIIは99.0%、mmmmは99.7%、面配向係数は0.0143であった。得られたポリプロピレンフィルムとコンデンサー素子についての評価結果を表1にまとめた。

【0086】(実施例4)実施例1と同じポリプロピレン原料を用い、長手方向の延伸速度を40000%/minにした以外は実施例1と同様の方法でポリプロピレンフィルム(IIは99.0%、mmmmは99.7%、面配向係数は0.0126)とコンデンサー素子を得た。得られたポリプロピレンフィルムとコンデンサー素子についての評価結果を表1にまとめた。

【0087】(実施例5)実施例1に用いたポリプロピレン原料と比較例2に用いたポリプロピレン原料を1:1にドライブレンドした原料を用いた以外は実施例1と同様の方法でポリプロピレンフィルム(IIは99.4%、mmmmは99.8%、面配向係数は0.0139)とコンデンサー素子を得た。得られたポリプロピレンフィルムとコンデンサー素子についての評価結果を表1にまとめた。

【0088】(実施例6)実施例1に用いたポリプロピレン原料と比較例1に用いたポリプロピレン原料を1:2にドライブレンドした原料を用いた以外は実施例1と同様の方法でポリプロピレンフィルム(IIは98.6%、mmmmは99.2%、面配向係数は0.0129)とコンデンサー素子を得た。得られたポリプロピレンフィルムとコンデンサー素子についての評価結果を表1にまとめた。

【0089】(実施例7)IIが99.1%、mmmmが99.8%、灰分が18ppm、極限粘度が1.6dl/g、メルトフローレートが3.2g/10分のポリプロピレン原料に2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール(BHT)3000ppm、テトラキス[メチレン-3(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン(Irganox1010)4000ppmを添加したものを押出機に供給して280℃の温度で熔融し、T型口金からシート状に押出成形し、80℃の温度のキャストリングドラムに巻き付けて冷却固化させ、そのシートをキャストリングドラムよりはがした後、60℃のロールで徐冷を行い、室温に戻した。

【0090】次いで、得られたシートを143℃で予熱し、引き続き148℃の温度に保ち周速差を設けたロー

ル間に通し、長手方向に延伸速度が600000%/minの条件で5倍に延伸した。引き続き該フィルムをテンターに導き、161℃の温度で幅方向に11倍延伸し、次いで幅方向に10%の弛緩を与えながら150℃で熱処理を行ない3μmの厚みの二軸配向ポリプロピレンフィルムを得た。さらに30W・min/m²の処理強度で大気中でコロナ放電処理を行った。得られたフィルムのIIは99.0%、mmmmは99.7%、面配向係数は0.0128であった。

【0091】このフィルムを真空蒸着機にセットし、銅を核付け金属とし、コロナ処理面に亜鉛を膜抵抗が4.0Ω/□になるように蒸着した。このフィルムをスリットし、全幅8mm、マージン幅1mmの金属化フィルムを得た。得られたフィルム一対2リールを用いて素子巻し、素子の端面に金属溶射し、ここからリード線を取り出して容量1.5μFのコンデンサー素子を作成した。得られたポリプロピレンフィルムとコンデンサー素子についての評価結果を表2にまとめた。

【0092】(実施例8)キャストリングドラムよりはがした後、そのシートを60℃のロールによる徐冷を行わずに室温に戻した以外は実施例7と同様の方法でポリプロピレンフィルム(IIは98.9%、mmmmは99.5%、面配向係数は0.0129)とコンデンサー素子を得た。得られたポリプロピレンフィルムとコンデンサー素子についての評価結果を表2にまとめた。なお本フィルムはテンターにおいてクリップはずれが多発し、破れにより生産性が低下した。また、コンデンサー素子の素子巻時にフィルムの蛇行や折れ皺が生じ、素子巻収率が低下した。

【0093】(比較例5)IIが98.0%、mmmmが99.3%、灰分が23ppm、極限粘度が1.6dl/g、メルトフローレートが3.2g/10分のポリプロピレン原料を用い、実施例7と同様の方法でポリプロピレンフィルム(IIは97.4%、mmmmは99.1%、面配向係数は0.0127)とコンデンサー素子を得た。得られたポリプロピレンフィルムとコンデンサー素子についての評価結果を表2にまとめた。

【0094】(比較例6)実施例7と同じポリプロピレン原料を用い、長手方向の延伸速度を10000%/minにした以外は実施例7と同様の方法でポリプロピレンフィルム(IIは99.0%、mmmmは99.7%、面配向係数は0.0104)とコンデンサー素子を得た。得られたポリプロピレンフィルムとコンデンサー素子についての評価結果を表2にまとめた。

【0095】

【表1】

(10)

特開平10-156939

	実施例 1	比較例 1	比較例 3	比較例 4	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
熱収縮率 (%)	2.2	3.8	3.5	2.5	1.8	3.0	2.4	2.0	3.2
カルル度 (%)	1.3	2.2	3.4	5.3	5.8	2.2	3.5	2.1	1.9
素子絶縁破壊強度 (V/ μ m)	220	120	110	195	200	220	200	230	170
素子ライフ (時間)	1540	300	270	480	770	850	980	1860	680
スリット作業性	A	A	A	D	C	A	B	A	A
メガコン歩留まり	A	A	A	C	B	A	A	A	A

【0096】

【表2】

(1 1)

特開平 10-156939

	実施例 7	実施例 8	比較例 5	比較例 6
熱収縮率 (%)	2. 0	2. 1	3. 6	2. 3
カール度 (%)	1. 0	13. 0	2. 5	6. 5
素子絶縁破壊強度 (V/μm)	180	170	115	175
素子ライフ (時間)	1300	720	250	450
スリット作業性	A	C	B	D
シリコン歩留まり	A	B	B	C

【0097】

【発明の効果】本発明によれば、耐熱性および高温での長期耐絶縁破壊特性に優れ、かつコンデンサー製造加工工程の歩留まりの悪化を抑制し、品質のばらつきを低減

させたポリプロピレンフィルムが得られ、さらにはこのポリプロピレンフィルムを誘電体として用いた耐熱性および高温での長期耐絶縁破壊特性に優れ、かつ品質のばらつきを低減させたコンデンサーを得ることができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

B29L 31:34

C08L 23:00

識別記号

F I

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.